

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-252325

(43)Date of publication of application : 04.11.1987

(51)Int.Cl.

C01G 49/00

// H01F 1/11

(21)Application number : 61-096130

(71)Applicant : FUJI ELELCTROCHEM CO
LTD

(22)Date of filing :

25.04.1986

(72)Inventor : KAWASAKI TOSHIHARU
SAITO KIMIKO
SASAKI ISAMU

(54) PRODUCTION OF FINE HEXAGONAL FERRITE POWDER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled fine powder having an uniform particle size and improved dispersibility and useful for perpendicular magnetic recording, etc., by adding an alkali to an aqueous solution containing a specific metallic ion and subjecting the resultant precipitation slurry of amorphous ferrite to hydrothermal treatment.

CONSTITUTION: An alkali, e.g. NaOH, is added and mixed with an aqueous solution containing chlorides or nitrates of respective metallic ions selected at a ratio expressed by the formula $(A \approx X \cdot Y; X > Y; M_2^{2+}$ is one or more bivalent metallic ions selected from Fe, Co, Cu,

Ni, Zn, Mg, Cd and Mn; M_4^{4+} is one or more tetravalent metallic ions selected from Ti, Zr, Sn and Ce) to form a precipitation slurry of amorphous ferrite. The precipitation slurry or a slurry prepared by adding a fatty acid or salt thereof in an amount of 2W20wt% based on the amount of the formed ferrite, as necessary, is subjected to hydrothermal treatment at 250W330°C for about 5hr to crystallize amorphous ferrite, which is then filtered, washed with water and dried to afford the aimed fine hexagonal ferrite powder.

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-252325

⑮ Int. Cl.⁴
C 01 G 49/00
// H 01 F 1/11

識別記号 庁内整理番号
C-7202-4G
7354-5E

⑬ 公開 昭和62年(1987)11月4日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 六方晶系フェライト微粉末の製造方法

⑯ 特 願 昭61-96130

⑰ 出 願 昭61(1986)4月25日

⑱ 発 明 者	川 崎 俊 治	東京都港区新橋5丁目36番11号	富士電気化学株式会社内
⑲ 発 明 者	斉 藤 公 美 子	東京都港区新橋5丁目36番11号	富士電気化学株式会社内
⑲ 発 明 者	佐 々 木 勇	東京都港区新橋5丁目36番11号	富士電気化学株式会社内
⑳ 出 願 人	富士電気化学株式会社	東京都港区新橋5丁目36番11号	
㉑ 代 理 人	弁理士 茂 見 穰		

明 細 書

製造方法。

1. 発明の名称

六方晶系フェライト微粉末の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 塩化物または硝酸塩を原料として一般式

 $(Ba_{1-x}La_x)(Fe_{1-x-y}M^{2+}_xM^{3+}_y)O_{10}$ (但し、 $A = X - Y$, $X > Y$, M^{2+} は2価の金属イオン, M^{3+} は4価の金属イオン)

で表される割合で選ばれた各金属イオンを含む水溶液に、アルカリを加えて混合して非晶質フェライトの沈殿スラリーを生成し、該沈殿スラリーを250～330℃で水熱処理し、生成物を濾過水洗し六角板状のフェライト微粉末を得ることを特徴とする六方晶系フェライト微粉末の製造方法。

2. M^{2+} がFe, Co, Cu, Ni, Zn, Mg, Cd, Mnから選ばれた一種以上の2価の金属イオンであり、 M^{3+} がTi, Zr, Sn, Geから選ばれた一種以上の4価の金属イオンである特許請求の範囲第1項記載の

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、六角板状をなす六方晶系フェライト微粉末を水熱処理により製造する方法に関し、特に限定されるものではないが垂直磁気記録用磁性粉体等に好適な超微粒子磁性粉末の製造方法に関するものである。

〔従来の技術〕

垂直磁気記録媒体に塗布される磁性粉末としては、単磁区化するため0.5μm以下の一定の粒度に整粒され、一個一個がばらばらで且つ綺麗な六角板状をなす微粒子であることが重要である。

バリウムフェライト微粉末の製造方法の一つとして水熱処理法は公知である。これは硝酸バリウムおよび硝酸鉄(Ⅲ)等の塩の混合水溶液を水酸化ナトリウム等の強アルカリ水溶液と混合して非晶質沈殿スラリーを得、該スラリーを150～300℃で水熱処理することにより該

溶液中に $BaFe_{1-x}O_{1-y}$ の結晶構造を有するバリウムフェライト結晶粒子沈殿を直接生ぜしめる方法である。

しかしバリウムフェライト単一品では磁気記録媒体としては粉体の粒子径が大きくなりすぎたり (約 $0.5 \sim 1 \mu m$)、あるいは保磁力が大きすぎたり (約 $800 \sim 12000$ oer) する。

このため Fe^{2+} の一部を他の金属イオンと置換する方法も提案されている。

[発明が解決しようとする問題点]

ところが上記のような Fe^{2+} を他の金属イオンと置換する従来技術では、粉体の微粒子化および保磁力の低減化を図ることができるものの、生成するバリウムフェライト微粉末の結晶性が悪くなり、飽和磁化が小さくなるほか、粒子形が六角板状から崩れるので垂直方向の配向性が悪くなる欠点がある。

また置換金属イオンによる異相の発生など新たな問題も生じる。例えば置換金属イオンとして Ti や Zr 等を入れると、チタン酸バリウム

イトの沈殿スラリーを生成し、該沈殿スラリーを $250 \sim 330^\circ C$ で水熱処理し、生成物を濾過水洗することにより六方晶系フェライト微粉末を製造する方法である。

まず出発原料は各種金属イオンの塩化物もしくは硝酸塩の水溶液である。特にこのような水溶液を出発原料とするのは前記以外の金属塩は水に難溶性を呈するか、または高価であるため不適当だからである。

本発明では前記一般式からも判るように、3価の鉄イオンの一部を2価と4価の他の金属イオンで置換するとともに、バリウムを部分的にランタンで置換している。まさにこの点に本発明の大きな特徴がある。

Fe^{2+} を置換する他の金属イオンとしては、2価の金属イオン M^{2+} として Fe , Co , Cu , Ni , Zn , Mg , Cd , Mn から選ばれた一種以上の2価の金属イオン、 M^{4+} として Ti , Zr , Sn , Ge から選ばれた一種以上の4価の金属イオンが好適である。

やジルコン酸バリウム等のペロブスカイト型の結晶が安定に存在するようになり磁気特性、粉体特性が低下する。

本発明の目的は、上記のような従来技術の欠点を解消し、粒度が均一で粒径が充分小さく、また板状比も良好で磁気特性の良好な六方晶系フェライト微粉末を製造できる方法を提供することにある。

[問題点を解決するための手段]

上記のような目的を達成することのできる本発明は、3価の鉄の一部を2価と4価の他の金属イオンで置換するとともに、バリウムの一部をランタンで置換するものである。

即ち本発明は、塩化物もしくは硝酸塩を原料として、一般式



(但し、 $A \approx X - Y$, $X > Y$, M^{2+} は2価の金属イオン、 M^{4+} は4価の金属イオン)

で表される割合で選ばれた各金属イオンを含む水溶液にアルカリを加えて混合し非晶質フェラ

バリウム分が多いと $BaM^{2+}O_3$ の異相が生じ易く粉体の結晶性が悪い。一方 La^{3+} は M^{4+} とは反応し難い。 Ba^{2+} の一部を置換する金属イオンとして La^{3+} を用いたのは、それ以外の希土類金属イオン、例えばネオジウム、サマリウムについて同様の実験を行ったところ、良好な結果が得られなかったからである。

また La^{3+} の量 A は $A \approx (X - Y)$ である。経験的には Fe/Ba 比が化学量論の1.2に近いほど良好な結晶が得られる。しかし化学量論値からのずれが $\pm 10\%$ 程度以内であれば実質的に重大な悪影響は生じず、その程度の変動は許容される。

このような理由で前記各金属イオンの組成が定められる。

ところでバリウムフェライトはストロンチウムフェライトと同様、マグネトブランバイト型の結晶構造をなし、格子定数も磁性も類似しており、フェライトの生成に関しては何れの場合にもほぼ同一の挙動を示すとされている。この

ことから本発明においてバリウム単独の代わりにバリウムとストロンチウムとを同時に含んでもよい。またそれによって磁気特性を変化させることも可能である。

このような各種金属イオンを含む水溶液に氷酸化ナトリウムのような強アルカリを加え混合する。これにらって非晶質フェライト沈殿を含むスラリーが得られる。次にこの沈殿スラリーを水熱処理する。水熱処理は250～330℃程度で数時間行えば充分である。250℃未満では結晶化度が不十分だし、逆に330℃を超えると粒子径が大きくなりすぎ、また合成上も高温、高圧を扱うため不適当だからである。この水熱処理により非晶質のフェライトは結晶化する。その後このスラリーを濾過水洗し乾燥することによって六角板状をなす六方晶系フェライトの磁性微粉末が得られる。

また本発明において、水熱処理前、各金属イオンを含むアルカリ水溶液に、脂肪酸または脂肪酸塩をフェライト生成量に対して2～20重

量%となるように添加することも有効である。脂肪酸としては、例えばオレイン酸やラウリン酸が用いられる。

〔作用〕

出発原料である各金属イオンの塩化物もしくは硝酸塩を含む水溶液に強アルカリを加え攪拌混合することによって沈殿反応が生じ、非晶質フェライトを含む沈殿スラリーが得られる。このようにして得られた沈殿スラリー中のフェライトは、前駆体ともいうべき非晶質の粉末である。

その後、水熱処理を行うと非晶質フェライト前駆体は結晶化され、微細で綺麗な六角板状を呈する六方晶系フェライトの結晶微粉末に変化する。

得られた粉末は、 Fe^{2+} の一部を他の金属イオンで置換しているものの同時に Ba^{2+} を部分的に La^{3+} で置換しているため異相の発生が抑えられ、結晶性が高く従って飽和磁化が大きく、また保磁力も低い。

〔実施例2〕

$FeCl_3$ 0.701 モル、 $FeCl_2$ 0.036 モル、 $ZrOCl_2$ 0.030 モル、 $BaCl_2$ 0.058 モルおよび $LaCl_3$ 0.006 モルを含む水溶液と $NaOH$ 7.05 モルを含む水溶液を混合して、 $(Ba_{0.99}La_{0.01})(Fe_{0.99}^{2+}Fe_{0.01}^{3+}Zr_{0.03})O_{1.9}$ の前駆体沈殿を得た。

次にこの沈殿スラリーをオートクレーブに入れ、300℃、4時間水熱処理した後、濾過水洗し乾燥して微粉末を取り出した。得られた六方晶系フェライト微粉末は、平均粒径0.24 μm で振動試料型磁力計による測定では、飽和磁化52.1 emu/g、保磁力5700eであった。

〔実施例3〕

$FeCl_3$ 0.697 モル、 $CuCl_2$ 0.038 モル、 $ZrOCl_2$ 0.033 モル、 $BaCl_2$ 0.058 モルおよび $LaCl_3$ 0.058 モルを含む水溶液と $NaOH$ 4.73 モルを含む水溶液を混合して、 $(Ba_{0.99}La_{0.01})(Fe_{0.99}^{2+}Cu_{0.01}Zr_{0.03})O_{1.9}$ の前駆体沈殿を得た。

特に脂肪酸等を合わせて加えると、疎水性、親油性が大きくなり有機溶媒等への分散性が極めて良好となる。

このため例えば垂直磁気記録用微粉末として極めて有用である。

〔実施例1〕

$FeCl_3$ 0.659 モル、 $FeCl_2$ 0.058 モル、 $TlCl_4$ 0.051 モル、 $BaCl_2$ 0.058 モルおよび $LaCl_3$ 0.0064 モルを含む水溶液と $NaOH$ 9.73 モルを含む水溶液を混合して、 $(Ba_{0.99}La_{0.01})(Fe_{0.99}^{2+}Fe_{0.01}^{3+}Tl_{0.05})O_{1.9}$ の前駆体沈殿を得た。

次にこの沈殿スラリーをオートクレーブに入れ、320℃、5時間水熱処理した後、濾過水洗し乾燥して微粉末を取り出した。このようにして得られた六方晶系フェライト微粉末は、平均粒径0.20 μm であり、振動試料型磁力計(VSM)による測定では、飽和磁化45.2 emu/g、保磁力6800eであった。

次にこの沈殿スラリーにオレイン酸を10重量%加えてオートクレーブに入れ、300℃、5時間水熱処理した後、濾過し、余分な有機物を除去するため酢酸洗浄および水洗し、乾燥して微粉末を取り出した。得られた六方晶系フェライト微粉末は、平均粒径 $0.15\mu\text{m}$ の六角板状を呈し、親油性、疎水性でヘキサン中での分散性が極めて良い粉体であった。振動試料型磁力計による測定では、飽和磁化 48.3emu/g 、保磁力 4600e であった。

〔実施例4〕

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$: 1.02モル、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$: 0.05モル、 CoCl_2 : 0.05モル、 TiCl_4 : 0.08モル、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$: 0.08モルおよび LaCl_3 : 0.02モルを含む水溶液と NaOH 15.2モルを含む水溶液を混合して、 $(\text{Ba}_{0.08}\text{La}_{0.02})(\text{Fe}^{3+}_{0.95}\text{Fe}^{2+}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{Ti}_{0.08})\text{O}_{19}$ の前駆体沈殿を得た。

次にこの沈殿スラリーにラウリン酸を15重量%加えてオートクレーブに入れ、280℃、

5時間水熱処理した後、濾過し、酢酸洗浄および水洗し乾燥して微粉末を取り出した。得られた六方晶系フェライト微粉末は、平均粒径 $0.23\mu\text{m}$ の六角板状を呈し、親油性、疎水性でヘキサン中での分散性が極めて良い粉体であった。振動試料型磁力計による測定では、飽和磁化 46.2emu/g 、保磁力 5400e であった。

〔発明の効果〕

本発明によれば Fe^{3+} を他の2価と4価の金属イオンで置換すること以外に Ba^{2+} を部分的に La^{3+} で置換したから、異相の発生が抑えられ、結晶性が高く従って飽和磁化が大きく、また保磁力も低減した極めて良好な六方晶系フェライト微粉末を合成できる優れた効果がある。

因に得られた六方晶系フェライト微粉末の典型的な物性値は、飽和磁化 $45\sim 55\text{emu/g}$ 、保磁力 $400\sim 7000\text{e}$ 、結晶粒径 $0.1\sim 0.3\mu\text{m}$ 程度である。

また脂肪酸等を適量添加すると親油性疎水性が増し有機溶媒などへの分散性が極めて良好と

なり、磁気記録媒体として塗布し易くなる効果がある。

このようにして得られたバリウムフェライト微粉末は、垂直磁気記録用の磁性粉体として極めて有効である他、磁石用原料粉末等としても有用である。

特許出願人 富士電気化学株式会社

代理人 茂 見 権